

NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY USING THE SAME**Publication number:** JP2000357515 (A)**Publication date:** 2000-12-26**Inventor(s):** YAMADA SHINICHIRO; ENDO TAKUYA; IMOTO HIROSHI; RI KOKUKA; TANIZAKI HIROAKI**Applicant(s):** SONY CORP**Classification:****- international:** *H01M4/58; C01B31/02; C01B31/04; H01M4/02; H01M10/40; H01M4/58; C01B31/00; H01M4/02; H01M10/36; (IPC1-7): H01M4/58; H01M4/02; H01M10/40***- European:****Application number:** JP19990365066 19991222**Priority number(s):** JP19990365066 19991222; JP19990107158 19990414**Abstract of JP 2000357515 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance cycle characteristics by specifying the ratio of the average particle size of an Si compound to the average particle size of a carbon material in a specific value or less. **SOLUTION:** As a negative electrode material, a mixture of an Si compound and a carbon material is used. The ratio R_{Si}/R_C of the average particle size R_{Si} of the Si compound to the average particle size R_C of the carbon material is specified to 1 or less. As the Si compound, a compound represented by the general formula $MxSi$ can be used. In the formula, M is an element excluding Li and Si; and x is $x \geq 0.01$. As M, actually B, C, N, O, Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Y, Mo, Rh, Pd, In, Sn, Cs, Ba, Ce, Ta and others are listed.; As the carbon material, a graphitization resistant carbon material, an easily graphitizing material, and a graphite base carbon material are listed.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

Family list

7 application(s) for: JP2000357515 (A)

- 1 **MATERIAL FOR NEGATIVE ELECTRODE AND NONAQUEOUS-ELECTROLYTE BATTERY INCORPORATING THE SAME**
Inventor: TANIZAKI HIROAKI [JP] ; LI GUOHUA **Applicant:** SONY CORP [JP]
 [JP] (+3)
EC: H01M4/583; H01M4/02B; (+4) **IPC:** C01B31/00; H01M4/02; H01M4/24; (+18)
Publication info: CA2305837 (A1) — 2000-10-14
- 2 **Negative electrode material and nonaqueous electrolyte battery**
Inventor: SHIMCHIRO YAMADA [JP] ; TAKUKANA ENDO [JP] (+1) **Applicant:** SONY CORP [JP]
EC: H01M4/583; H01M4/02B; (+4) **IPC:** C01B31/00; H01M4/02; H01M4/24; (+18)
Publication info: CN1272698 (A) — 2000-11-08
 CN1162923 (C) — 2004-08-18
- 3 **Material for negative electrode and nonaqueous-electrolyte battery incorporating the same**
Inventor: YAMADA SHINICHIRO [JP] ; ENDO TAKUYA [JP] (+3) **Applicant:** SONY CORP [JP]
EC: H01M4/583; H01M4/02B; (+4) **IPC:** C01B31/00; H01M4/02; H01M4/24; (+18)
Publication info: EP1045465 (A2) — 2000-10-18
 EP1045465 (A3) — 2004-07-21
 EP1045465 (B1) — 2008-10-29
- 4 **NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY USING THE SAME**
Inventor: YAMADA SHINICHIRO ; ENDO TAKUYA (+3) **Applicant:** SONY CORP
EC: **IPC:** H01M4/58; H01M4/02; H01M4/58; (+3)
Publication info: JP2000357514 (A) — 2000-12-26
 JP4192375 (B2) — 2008-12-10
- 5 **NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY USING THE SAME**
Inventor: YAMADA SHINICHIRO ; ENDO TAKUYA (+3) **Applicant:** SONY CORP
EC: **IPC:** H01M4/58; C01B31/02; C01B31/04; (+9)
Publication info: JP2000357515 (A) — 2000-12-26
- 6 **Material for negative electrode and nonaqueous-electrolyte battery incorporating the same**
Inventor: YAMADA SHINICHIRO [JP] ; ENDO TAKUYA [JP] (+3) **Applicant:** SONY CORP [JP]
EC: H01M4/583; H01M4/02B; (+4) **IPC:** C01B31/00; H01M4/02; H01M4/24; (+17)
Publication info: TW451519 (B) — 2001-08-21
- 7 **Material for negative electrode and nonaqueous-electrolyte battery incorporating the same**
Inventor: YAMADA SHINICHIRO [JP] ; ENDO TAKUYA [JP] (+3) **Applicant:** SONY CORP [US]
EC: H01M4/583; H01M4/02B; (+4) **IPC:** C01B31/00; H01M4/02; H01M4/24; (+17)
Publication info: US6300013 (B1) — 2001-10-09

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-357515
(P2000-357515A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-365066

(22) 出願日 平成11年12月22日 (1999. 12. 22)

(31) 優先権主張番号 特願平11-107158

(32) 優先日 平成11年4月14日 (1999. 4. 14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号

(72) 発明者 山田 心一郎

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ
ー株式会社内

(72) 発明者 遠藤 琢哉

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ
ー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外 2 名)

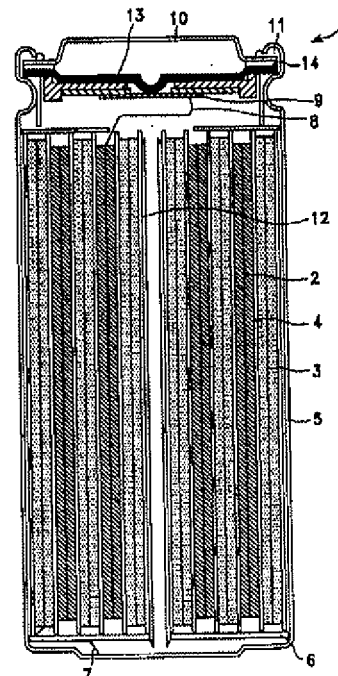
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極材料及びそれを用いた非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムのドーブ・脱ドーブの際の、活物質自身の体積変化を抑えて、サイクル特性を向上させる。

【解決手段】 ケイ素化合物と炭素材料との混合物からなり、ケイ素化合物の平均粒径を R_{Si} とし、炭素材料の平均粒径を R_C とすると、 R_{Si} と R_C との比 R_{Si}/R_C が、1 以下である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素化合物と、炭素材料との混合物からなり、上記ケイ素化合物の平均粒径を R_{Si} とし、上記炭素材料の平均粒径を R_C とすると、 R_{Si} と R_C との比 R_{Si}/R_C が、1以下であることを特徴とする負極材料。

【請求項2】 上記ケイ素化合物は、一般式 $M_x Si$ （式中、MはLi、Siを除く元素であり、 $x \geq 0.01$ である。）で表されることを特徴とする請求項1記載の負極材料。

【請求項3】 上記Mが、B、C、N、O、Na、Mg、Al、P、S、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Y、Mo、Rh、Pd、In、Sn、Cs、Ba、Ce又はTaのいずれかであることを特徴とする請求項2記載の負極材料。

【請求項4】 上記炭素材料が、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素又は黒鉛を含有することを特徴とする請求項1記載の負極材料。

【請求項5】 上記炭素材料が、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素又は黒鉛から選ばれるいずれか2種類を少なくとも含有することを特徴とする請求項1記載の負極材料。

【請求項6】 リチウム複合酸化物を含有する正極と、上記正極と対向して配され、リチウムのドーブ・脱ドーブが可能なケイ素化合物と炭素材料との混合物を含有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備え、上記ケイ素化合物の平均粒径を R_{Si} とし、上記炭素材料の平均粒径を R_C とすると、 R_{Si} と R_C との比 R_{Si}/R_C が、1以下であることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項7】 上記ケイ素化合物は、一般式 $M_x Si$ （式中、MはLi、Siを除く元素であり、 $x \geq 0.01$ である。）で表されることを特徴とする請求項6記載の非水電解質電池。

【請求項8】 上記Mが、B、C、N、O、Na、Mg、Al、P、S、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Y、Mo、Rh、Pd、In、Sn、Cs、Ba、Ce又はTaのいずれかであることを特徴とする請求項7記載の非水電解質電池。

【請求項9】 上記炭素材料が、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素又は黒鉛を含有することを特徴とする請求項6記載の非水電解質電池。

【請求項10】 上記炭素材料が、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素又は黒鉛から選ばれるいずれか2種類を少なくとも含有することを特徴とする請求項6記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ケイ素化合物と炭素材料との混合物からなる負極材料及びその負極材料を用いた非水電解質電池に関する。詳しくは、ケイ素化合物と炭素材料との粒径比を特定することでサイクル特性を向上させた負極材料及び非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話、ラップトップコンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。そして、これらの電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池について、エネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。中でも、リチウムイオン二次電池は、従来の非水電解液二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、期待度が大きくなっている。

【0003】ところで、リチウムイオン電池に使用する負極材料としては、難黒鉛化性炭素や黒鉛等の炭素材料が、比較的高容量を示し、良好なサイクル特性を発現する点から広く用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年の高容量化に伴い、上述したような炭素材料は、充放電容量が満足できるものではなく、さらなる高性能化が課題となっている。そこで、炭素材料に代わって、より高容量を示すケイ素材料等の非炭素系の負極材料の研究が盛んに行われている。

【0005】しかしながら、非炭素系負極材料はリチウムのドーブ・脱ドーブの際の、活物質自身の体積変化が大きく、サイクル劣化が著しく大きいことが、実電池へ応用する際の障壁となっていた。

【0006】本発明は、上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、リチウムのドーブ・脱ドーブの際の、活物質自身の体積変化を抑えて、サイクル特性を向上させた負極材料及びそれを用いた非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の負極材料は、ケイ素化合物と炭素材料との混合物からなり、上記ケイ素化合物の平均粒径を R_{Si} とし、上記炭素材料の平均粒径を R_C とすると、 R_{Si} と R_C との比 R_{Si}/R_C が、1以下であることを特徴とする。

【0008】上述したような本発明に係る負極材料では、ケイ素化合物と炭素材料との粒径比が規定されているので、リチウムのドーブ・脱ドーブ時のケイ素化合物の体積変化を炭素材料が吸収し、負極材料全体としての体積変化が抑制される。

【0009】本発明の非水電解質電池は、リチウム複合酸化物を含有する正極と、上記正極と対向して配され、リチウムのドーブ・脱ドーブが可能なケイ素化合物と炭

素材料との混合物を含有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備え、上記ケイ素化合物の平均粒径を R_{Si} とし、上記炭素材料の平均粒径を R_C とすると、 R_{Si} と R_C との比 R_{Si}/R_C が、1以下であることを特徴とする。

【0010】上述したような本発明に係る非水電解質電池では、負極中に含有されるケイ素化合物と炭素材料との粒径比が規定されているので、リチウムのドーブ・脱ドーブ時のケイ素化合物の体積変化を炭素材料が吸収し、負極全体としての体積変化が抑制されて、サイクル劣化が抑えられる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0012】図1は、本実施の形態に係る非水電解液電池の一構成例を示す縦断面図である。この非水電解液電池1は、フィルム状の正極2と、フィルム状の負極3とが、セパレータ4を介して密着状態で巻回された巻層体が、電池缶5の内部に装填されてなる。そして、電池缶5の内部には非水電解液が注入されている。

【0013】上記正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を正極集電体上に塗布、乾燥することにより正極活物質層が形成されて作製される。正極集電体には例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

【0014】正極活物質には、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物又は特定のポリマーを用いることができる。

【0015】例えば、リチウム一次電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MnO_2 、黒鉛、 FeS_2 等を使用することができる。また、リチウム二次電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 $NbSe_2$ 、 V_2O_5 等の金属硫化物あるいは酸化物を使用することができる。

【0016】また、リチウム二次電池を構成する場合、正極活物質として Li_xMnO_2 （式中、Mは一種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態によって異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属MとしてはCo、Ni、Mn等が好ましい。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ （式中、x、yは、電池の充放電状態によって異なり、通常 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.02$ である。） $LiMn_2O_4$ 等を挙げることができる。

【0017】上述したようなリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極2には、これらの正極活物質の複数種をあわせて使用してもよい。

【0018】また、上記正極合剤の結着剤としては、通

常この種の電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0019】負極3は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体上に塗布、乾燥することにより負極活物質層が形成されて作製される。負極集電体には、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

【0020】本実施の形態に係る非水電解液電池1では、負極活物質として、ケイ素化合物と炭素材料との混合物を用いる。

【0021】ケイ素化合物としては、一般式 M_xSi で表される化合物を使用することができる。ここで、上記式中Mは、Li及びSi以外の元素であり、具体的にはB、C、N、O、Na、Mg、Al、P、S、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Y、Mo、Rh、Pd、In、Sn、Cs、Ba、Ce又はTa等が挙げられる。

【0022】また、上記式中xについては、0.01以上であることが好ましいが、より好ましくは0.1以上である。

【0023】一方、炭素材料としては、例えば(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化性炭素材料や、(002)面の面間隔が0.340nm以下の黒鉛系材料、又は易黒鉛化性炭素材料を広く利用することができる。

【0024】上述したような炭素材料として具体的には、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭等を使用することができる。上記コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等がある。また、上記有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したものを示す。

【0025】上述したような炭素材料は、1種類を単独で使用してもよいし、複数種を混合して使用してもよい。その中でも特に、難黒鉛化性炭素を少なくとも用いることが好ましく、難黒鉛化性炭素に易黒鉛化性炭素又は黒鉛系材料を任意の割合で混合したものを用いることができる。

【0026】そして、この非水電解液電池1では、負極活物質中のケイ素化合物の平均粒径を R_{Si} とし、炭素材料の平均粒径を R_C としたとき、ケイ素化合物と炭素材料との粒径比 R_{Si}/R_C が1以下となされている。すなわち、負極活物質中のケイ素化合物の平均粒径が、炭素材料の平均粒径よりも小さくなるようになされている。ケイ素化合物の平均粒径を、炭素材料の平均粒径よりも小さくすることで、ケイ素化合物は、より大きな粒径を有する炭素材料が形成する空隙に入り込むことになる。

【0027】すなわち、本実施の形態に係る非水電解液電池1では、ケイ素化合物と炭素材料とを含有する負極

において、より粒径の大きな炭素材料が形成する空隙を、粒径の小さなケイ素化合物のリチウムとのドーブ・脱ドーブの場として利用する。炭素材料が形成する空隙中で、ケイ素化合物のリチウムのドーブ・脱ドーブを行わせることで、リチウムのドーブ・脱ドーブの際にケイ素化合物の膨張・収縮による体積変化が現れても、炭素材料が形成する空隙が、ケイ素化合物の体積変化を吸収し、負極活物質全体としての体積変化を抑えることができる。そして、リチウムのドーブ・脱ドーブの際の負極活物質の体積変化を抑えることで、非水電解質電池1のサイクル特性を飛躍的に向上することができる。

【0028】 R_{Si}/R_c が1よりも大きく、すなわち、ケイ素化合物の平均粒径が炭素材料の平均粒径よりも大きくなると、リチウムのドーブ・脱ドーブに伴うケイ素化合物の体積変化を炭素材料が吸収することができなくなる。 R_{Si}/R_c を1以下とすることで、リチウムのドーブ・脱ドーブの際の負極活物質の体積変化を抑えて、非水電解質電池1のサイクル特性を向上することができる。

【0029】なお、上述したような負極活物質中に含有される炭素材料の平均粒径 R_c としては、 $10\mu m \sim 70\mu m$ 程度が好ましい。また、炭素材料の形状は特に限定されるものではなく、粒状、鱗片状等、種々の形状の炭素材料を用いることができる。

【0030】また、上述したような負極活物質中に含有されるケイ素化合物の平均粒径 R_{Si} としては、 $10\mu m$ 以下程度が好ましく、より好ましい粒径は $1\mu m$ 以下程度である。

【0031】ここで、上述した炭素材料やケイ素化合物の粒径及び平均粒径について述べる。不規則形状を有する粒子の大きさの表し方には、種々の方法があるが、本実施の形態においては、 R_{Si}/R_c が1以下となされていけばよく、粒径及び平均粒径の測定方法は特に限定されない。

【0032】粒径の測定方法として具体的には、例えば、粒子をふるいにかけて、粒子が通過しないふるい目の大きさによって粒子の大きさを決める方法や、粒子を液体中で沈降させて、その沈降速度を測定し、ストークス式を用いてその粒径（ストークス径）を求める方法等が挙げられる。このストークス径は、同じ条件下で試料粒子と等しい速度で沈降する同じ密度の球形粒子の径を示している。

【0033】また、粉体は、大きさに分布のある粒子群からなるのが通常であり、粒径に分布のある粉体でも、ある現象に対する効果が粒径 R なる均一な粒径と同じであれば、 R を代表径として用いた方が便利である。このような機能をもつ径 R を、その粉体の平均粒径とする。したがって、平均粒径の求め方も、目的とするところに応じて異なってくる。平均粒径の求め方として、具体的には例えば、長さ平均径（ $\sum nR/\sum n$ ）等が挙げられ

るが、これに限定される訳ではない。ここで、 R は各粒子の粒径であり、 n は粒子の数である。

【0034】非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解して調製される。

【0035】電解質としては、通常この種の電池の電解液に用いられている公知の電解質を使用することができる。具体的には、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 等のリチウム塩を挙げることができる。

【0036】また、非水溶媒としては、従来より非水電解液に使用されている種々の非水溶媒を使用することができる。具体的には、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等を使用することができる。これらの非水溶媒は単独で使用してもよいし、複数種を混合して使用してもよい。

【0037】上述したような非水電解質電池1は、負極に含有されるケイ素化合物と炭素材料との粒径比を規定することで、リチウムのドーブ・脱ドーブの際の負極活物質の体積変化を抑えて、サイクル特性が飛躍的に改善されたものとなる。

【0038】そして、上述したような非水電解質電池1は、次のようにして製造される。

【0039】正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体となる例えばアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0040】負極3を作製するには、まず、ケイ素化合物及び炭素材料を粉砕、分級しケイ素化合物粉末、及び炭素材料粉末を作製し、これらを混合することによりケイ素化合物と炭素材料との混合物からなる負極材料を作製する。そして、この負極材料に結着剤を混合することにより負極合剤を作製し、この負極合剤を負極集電体となる例えば銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成し、プレスにより圧縮成型することにより負極3が作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0041】ここで、上述したような炭素材料やケイ素化合物の粉砕、分級は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。炭素材料やケイ素化合物の粉砕、分級を不

活性ガス雰囲気下で行うことにより、粉塵爆発や火災等の事故を未然に防ぎ、安全に粉砕・分級作業を行うことができる。

【0042】また、炭素材料とケイ素化合物の混合は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。このように、炭素材料とケイ素化合物との混合を不活性ガス雰囲気下で行うことにより、粉塵爆発や火災等の事故を未然に防ぎ、安全に混合作業を行うことができる。

【0043】また、負極合剤の金属箔上への塗布、乾燥は、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行うことが好ましい。負極合剤の金属箔上への塗布、乾燥を不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行うことにより、負極合剤への大気中の水分の吸着等による負極3の品質の低下を防止することができ、高品質の負極3、及び非水電解質電池1を作製することができる。なお、上記において乾燥空気雰囲気とは、露点が -10°C 以下の状態をいう。

【0044】そして、負極合剤へのプレスは、ホットプレスにより行うことが好ましい。ここで、ホットプレスとは 60°C 以上の温度で行うプレス工程のことである。負極3を作製する際に、負極合剤に対してホットプレスを施すことにより、負極合剤への大気中の水分の吸着等による負極3の品質の低下を防止することができ、また、ケイ素化合物層と炭素材料層との均一な接着を可能とすることができる。したがって、負極合剤に対してホットプレスを施すことにより、高品質の負極3、及び非水電解質電池1を作製することができる。そして、負極合剤に対するホットプレスは、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行うことが好ましい。負極合剤に対するホットプレスを不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行うことにより、上述した効果をさらに高めることができる。なお、上記において乾燥空気雰囲気とは、露点が -10°C 以下の状態をいう。

【0045】以上のようにして得られる正極2と、負極3とを、例えば微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ4を介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体が構成される。

【0046】ここで、巻層体を構成する際の巻回工程は、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行われることが好ましい。巻層体を構成する際の巻回工程を不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行うことにより、負極合剤への水分の吸着等による負極3の品質の低下を防止することができ、高品質の負極3、及び非水電解質電池1を作製することができる。なお、上記において乾燥空気雰囲気とは、露点が -10°C 以下の状態をいう。

【0047】次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5の底部に絶縁板6を挿入し、さらに巻層体を収納する。そして負極の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リード7の一端を負極3に圧着さ

せ、他端を電池缶5に溶接する。これにより、電池缶5は負極3と導通をもつこととなり、非水電解液電池1の外部負極となる。また、正極2の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リード8の一端を正極2に取り付け、他端を電流遮断用薄板9を介して電池蓋10と電気的に接続する。この電流遮断用薄板9は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋10は正極2と導通をもつこととなり、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0048】次に、この電池缶5の中に非水電解液を注入する。この非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解させて調製される。

【0049】ここで、電池缶5の中に非水電解液を注入する注液工程は、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行われることが好ましい。注液工程を不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行うことにより、負極合剤への水分の吸着等による負極3の品質の低下を防止することができ、高品質の負極3、及び非水電解質電池1を作製することができる。なお、上記において乾燥空気雰囲気とは、露点が -10°C 以下の状態をいう。

【0050】次に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガasket 11を介して電池缶5をかしめることにより電池蓋10が固定されて円筒型の非水電解液電池1が作製される。

【0051】なお、この非水電解液電池1においては、図1に示すように、負極リード7及び正極リード8に接続するセンターピン12が設けられているとともに、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置13及び電池内部の温度上昇を防止するためのPTC素子14が設けられている。

【0052】なお、上述した実施の形態では、非水電解液電池1における負極活物質中のケイ素化合物と炭素材料との粒径比について規定したが、ケイ素化合物と炭素材料との重量組成比について規定することもできる。

【0053】すなわち、非水電解液電池1の負極活物質中に含有されるケイ素化合物の重量を W_{Si} とし、炭素材料の重量を W_C とすると、ケイ素化合物と炭素材料との重量組成比 W_{Si}/W_C が1以下となるようにする。

【0054】すなわち、炭素材料の重量組成が、ケイ素化合物の重量組成よりも大きくなるようになされている。炭素材料の重量組成を、ケイ素化合物の重量組成よりも大きくすることで、リチウムのドーパ・脱ドーパの際にケイ素化合物の膨張・収縮による体積変化が現れても、重量組成のより大きな炭素材料が、ケイ素化合物の体積変化を吸収し、負極活物質全体としての体積変化を抑えることができる。そして、リチウムのドーパ・脱ドーパの際の負極活物質の体積変化を抑えることで、非水電解液電池1のサイクル特性を飛躍的に向上することができる。

【0055】 W_{Si}/W_C が1よりも大きく、すなわち、ケイ素化合物の重量組成が炭素材料の重量組成よりも大きくなると、リチウムのドーピング・脱ドーピングに伴うケイ素化合物の体積変化を炭素材料が吸収することができなくなる。 W_{Si}/W_C を1以下とすることで、リチウムのドーピング・脱ドーピングの際の負極活物質の体積変化を抑えて、非水電解液電池1のサイクル特性を向上することができる。

【0056】上述した実施の形態では、非水電解質電池として、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液を用いた非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明は、マトリクス高分子中に電解質が分散されてなる固体電解質を用いた電池や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いた電池についても適用可能である。また、本発明の電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0057】

【実施例】本発明の効果を確かめるべく、上述したような非水電解液電池を作製し、その特性を評価した。

【0058】〈実施例1〉まず、負極を次のように作製した。

【0059】まず、出発原料に石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10～20%導入することにより酸素架橋を行い、次いで不活性ガス気流中1000℃で焼成し、ガラス状炭素に近い性質の難黒鉛化性炭素材料を得た。得られた材料についてX線回折測定を行ったところ、(002)面の面間隔は3.76オングストロームであり、真比重は1.58 g/cm³であった。

【0060】次に、得られた難黒鉛化性炭素材料を粉碎し、平均粒径50μmの炭素材料粉末とし、この炭素材料粉末を60重量部と、平均粒径が5μmのケイ素化合物(Mg₂Si)粉末を30重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを混合して負極合剤を調製した。

【0061】次に、負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーとした。そして、このスラリーを負極集電体である厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成した後、ロールプレス機で圧縮成型することにより負極を作製した。

【0062】次に、正極を以下のように作製した。

【0063】まず、炭酸リチウムと炭酸コバルトとを0.5mol対1molの比率で混合し、空気中900℃で5時間焼成して正極活物質となるLiCoO₂を得た。

【0064】次に、得られたLiCoO₂を91重量部と、導電剤として黒鉛を6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部とを混合して正極合剤を調

製した。

【0065】次に、正極合剤を、N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーとした。そして、このスラリーを正極集電体となる厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成した後、ロールプレス機で圧縮成形することにより正極を作製した。

【0066】以上のようにして得られた正極と、負極とを、厚さ25μmの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体を作製した。

【0067】次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶の底部に絶縁板を挿入し、さらに巻層体を収納した。そして負極の集電をとるために、ニッケル製の負極リードの一端を負極に圧着させ、他端を電池缶に溶接した。また、正極の集電をとるために、アルミニウム製の正極リードの一端を正極に取り付け、他端を電流遮断用薄板を介して電池蓋と電気的に接続した。この電流遮断用薄板は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。

【0068】そして、この電池缶の中に非水電解液を注入した。この非水電解液は、炭酸プロピレンを50容量%と、炭酸ジエチルを50容量%との混合溶媒中に、LiPF₆を1.0mol/lの濃度で溶解させて調製した。

【0069】最後に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガasketを介して電池缶をかしめることにより電池蓋を固定して、直径が約18mm、高さが約65mmの円筒型の非水電解質電池を作製した。

【0070】〈実施例2〉負極合剤中の炭素材料として、ピッチ由来の難黒鉛化性炭素材料と天然黒鉛の等重量混合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質電池を作製した。

【0071】〈比較例〉負極合剤中のケイ素化合物(Mg₂Si)の平均粒径を100μmとしたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質電池を作製した。

【0072】以上のようにして作製された電池について、サイクル特性を評価した。

【0073】サイクル特性評価試験は、20℃の環境下で行った。まず、各電池に対して、1Aの定電流定電圧充電を上限4.2Vまで行った。次に、500mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行った。以上の工程を1サイクルとし、このサイクルを100サイクル繰り返した。そして、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合から、100サイクル目の放電容量維持率(%)を求めた。

【0074】実施例1、実施例2及び比較例の各電池についての放電容量維持率を表1に示す。なお、実施例1、実施例2及び比較例の各電池について、初期容量はいずれもほぼ同等の容量が得られていた。

【0075】

【表1】

	100サイクル後容量維持率 (%)
実施例1	93
実施例2	88
比較例	15

【0076】表1から明らかなように、負極活物質中の炭素材料の粒径が、ケイ素化合物の粒径よりも大きくなされた実施例1及び実施例2の電池では、炭素材料の粒径が、ケイ素化合物の粒径よりも小さくなされた比較例の電池に比べて、放電容量維持率が飛躍的に向上していることがわかる。

【0077】これは、リチウムのドーブ・脱ドーブの際に、ケイ素化合物の体積変化が現れても、炭素材料がケイ素化合物の体積変化を吸収し、負極活物質全体としての体積変化を抑えることができたためと考えられる。

【0078】したがって、負極活物質中の炭素材料の粒

径を、ケイ素化合物の粒径よりも大きくすることで、負極活物質の体積変化を抑えて、良好なサイクル特性が得られることがわかった。

【0079】

【発明の効果】本発明では、ケイ素化合物と炭素材料との粒径比を規定することで、リチウムのドーブ・脱ドーブの際の体積変化を抑えることのできる負極材料を実現することができる。

【0080】そして、本発明では、この負極材料を用いることで、サイクル特性が飛躍的に向上し、優れた非水電解質電池を実現することができる。

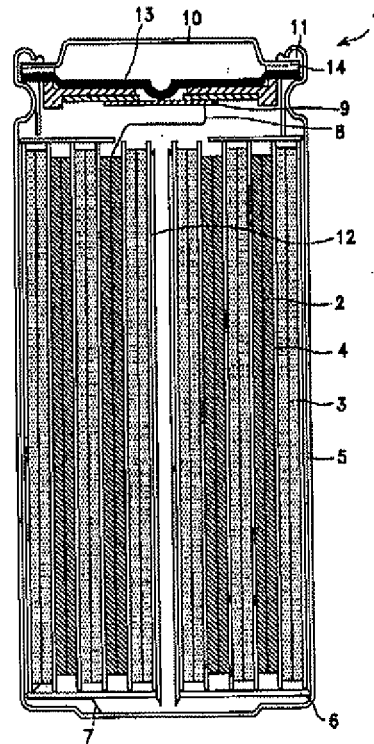
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解液電池の一構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

1 非水電解液電池、 2 正極、 3 負極、 4 セパレータ、 5 電池缶、 10 電池蓋

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 井本 浩
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 李 国華
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 谷崎 博章
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
一株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA04 BB01 BB04 BC01 BD00
BD02
5H014 AA02 EE08 EE10 HH00
5H029 AJ05 AK03 AL01 AL06 AL07
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02
BJ14 HJ02 HJ05